

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. November 2001 (01.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/81467 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 59/00,
B22F 3/10, 3/22, C08K 3/00

(DE). WEINAND, Dieter [DE/DE]; Kaiserstuhl 25,
67434 Neustadt (DE). WOHLFROMM, Hans [DE/DE];
Landteilstrasse 4, 68163 Mannheim (DE). TER MAAT,
Johan, Herman, Hendrik [NL/DE]; Dürerstr. 101, 68163
Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04448

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. April 2001 (19.04.2001)

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, US.

(30) Angaben zur Priorität:
100 19 447.8 19. April 2000 (19.04.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLÖMACHER,
Martin [DE/DE]; Auf der Höhe 56, 67149 Meckenheim

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BINDING AGENT FOR INORGANIC MATERIAL POWDERS FOR PRODUCING METALLIC AND CERAMIC
MOULDED BODIES

(54) Bezeichnung: BINDEMITTEL FÜR ANORGANISCHE MATERIALPULVER ZUR HERSTELLUNG METALLISCHER
UND KERAMISCHER FORMKÖRPER

(57) Abstract: The binding agent B for inorganic material powders contains a mixture of b1) 80 to 99.5 wt. % of a polyoxymethylene
homo or copolymer B1 and b2) 0.5 to 20 wt. % of a polymer system B2 that is immiscible with B1, consisting of b21) 5 to 100 wt.
% polytetrahydrofurane B21 and b22) 0 to 95 wt. % of at least one polymer B22 consisting of C₂₋₈ olefins, vinylaromatic monomers,
vinyl esters of aliphatic C₁₋₈-carboxylic acids, vinyl-C₁₋₈-alkyl ethers or C₁₋₁₂-alkyl(meth)acrylates.

(57) Zusammenfassung: Das Bindemittel B für anorganische Materialpulver enthält eine Mischung aus b1 80 bis 99,5 Gew.-%
eines Polyoxymethylenhomo- oder Copolymerisats B1 und b2 0,5 bis 20 Gew.-% eines mit B1 nicht mischbaren Polymersystems
B2 aus b21 5 bis 100 Gew.-% Polytetrahydrofuran B21 und b22 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines Polymers B22 aus C₂₋₈-Olefinen,
vinylaromatischen Monomeren, Vinylestern aliphatischer C₁₋₈-Carbonsäuren, Vinyl-C₁₋₈-alkylethern oder C₁₋₁₂-Alkyl(meth)acryla-
ten.

9

WO 01/81467 A1

5

**Bindemittel für anorganische Materialpulver zur Herstellung
metallischer und keramischer Formkörper**

10

Die vorliegende Erfindung betrifft Bindemittel für anorganische Materialpulver, diese Bindemittel enthaltende thermoplastische Massen für die Herstellung anorganischer Formkörper, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung und Verfahren zur Herstellung von Formkörpern daraus.

15

und keramische Formkörper können durch Spritzgießen von thermoplastischen Massen hergestellt werden, die neben Metall- oder Metalloxidpulvern ein organisches Bindemittel aufweisen. Es handelt sich um hochgefüllte organische Polymerformmassen. Nach dem Spritzgießen, Extrudieren oder Verpressen der thermoplastischen Masse zu einem
20 Grünkörper wird das organische Bindemittel entfernt, und der erhaltene entbinderte Grünkörper wird gesintert.

25

EP-A-0 465 940 betrifft derartige thermoplastische Massen für die Herstellung metallischer Formkörper, die neben einem sinterbaren pulverförmigen Metall oder einer pulverförmigen Metalllegierung oder deren Mischungen eine Mischung aus Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisaten und einem damit nicht mischbaren Polymerisat als Bindemittel enthalten. Als zusätzliches Polymerisat kommen Polyolefine, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, wie auch Polymerisate von Methacrylsäureestern wie PMMA in Betracht. Die Entbinderung kann durch Behandlung in einer gasförmigen säurehaltigen
30 Atmosphäre bei erhöhter Temperatur erfolgen.

35

DE-A-40 00 278 betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines anorganischen Sinterformteils. Dazu wird ein Gemisch aus einem sinterbaren anorganischen Pulver und Polyoxymethylen als Bindemittel zu einem Grünkörper verformt. Das Bindemittel wird durch Behandeln des Grünkörpers mit einer gasförmigen, Bortrifluorid enthaltenden Atmosphäre entfernt. Anschließend wird der so behandelte Grünkörper versintert. Beispiele für sinter-

fähige Pulver sind oxidische Keramikpulver wie Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , wie auch nicht-oxidische Keramikpulver wie SiC , Si_3N_4 .

Die verwendeten Bindemittelsysteme lassen sich jedoch nicht in allen Fällen völlig rückstandsfrei entfernen.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Bindemittel kann in ihrer nicht immer zufriedenstellenden Fließfähigkeit liegen, sofern sie zu hoch gefüllten thermoplastischen Massen verarbeitet wurden. Insbesondere bei komplexen Spritzgußteilen kann sich hierdurch unter Umständen eine mangelnde Ausfüllung der Form ergeben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines verbesserten Bindemittels für anorganische Materialpulver, das die Nachteile der bekannten Bindemittel vermeidet. Insbesondere soll es bei der Restentbinderung rückstandsfrei entfernbar sein, auch in den Fällen, in denen die bekannten Bindemittel unzureichend sind. Zudem soll es eine hohe Fließfähigkeit aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Bindemittel B für anorganische Materialpulver, enthaltend eine Mischung aus

20

b1 80 bis 99,5 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisats B1 und

25

b2 0,5 bis 20 Gew.-% eines mit B1 nicht mischbaren Polymersystems B2 aus

b21 5 bis 100 Gew.-% Polytetrahydrofuran B21 und

30

b22 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines Polymers B22 aus C_{2-8} -Olefinen, vinylaromatischen Monomeren, Vinylestern aliphatischer C_{1-8} -Carbonsäuren, Vinyl- C_{1-8} -alkylethern oder C_{1-12} -Alkyl(meth)acrylaten, oder Gemischen davon.

35

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß durch Mitverwendung von Polytetrahydrofuran in Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisate enthaltenden Bindemitteln diese eine verbesserte Fließfähigkeit aufweisen und bei der Entbinderung rückstandsfrei entfernt werden

können. So lassen sich insbesondere komplex geformte Spritzgußkörper problemlos herstellen und entbindern. Der Aufwand für eine Reinigung der Sinteröfen entfällt.

Die einzelnen Komponenten des Bindemittels B werden im folgenden näher beschrieben.

5

Als Komponente B1 werden Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisate in einer Menge von 80 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 98 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Bindemittels B, eingesetzt.

- 10 Die Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisate sind an sich bekannt. Die Homopolymere werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd

oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

15

- Erfindungsgemäß bevorzugte Polyoxymethylencopolymere enthalten neben den wiederkehrenden Einheiten $-OCH_2-$ noch bis zu 50, vorzugsweise 0,1 bis 20 und insbesondere 0,3 bis 10 mol-% an wiederkehrenden Einheiten der Formel $-O-CR^1R^2-CR^3R^4-(R^5)_n-$, wobei R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, C_{1-4} -Alkylreste oder Halogensubstituierte C_{1-4} -Alkylreste bedeuten. R^5 bedeutet eine Einheit CH_2- , CH_2O- , eine durch C_{1-4} -Alkyl oder Halogen substituierte C_{1-4} -Alkyl-substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe. n hat einen Wert im Bereich von 0 bis 3. Vorzugsweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von zyklischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte zyklische Ether sind in EP-A-0 465 940 genannt. Beispiele dafür sind Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und Dioxepan. Zudem können lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt werden. Zudem können Oxymethylenterpolymerisate eingesetzt werden, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan mit einem der vorstehend beschriebenen zyklischen Ether und mit einer Bisglycidyl-Verbindung erhalten werden können, wie sie in EP-A-0 465 940 beschrieben sind. Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2:1 sowie Diether aus 2 Mol Glycidylverbindung und 1 Mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie Diglycidylether von Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propanediol und Cyclohexan-1,4-diol.
- 20
- 25
- 30
- 35

Verfahren zur Herstellung der Polyoxymethylenhomo- und -copolymerisate sind dem Fachmann bekannt.

Die bevorzugten Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisate haben Schmelzpunkte von
5 mindestens 150°C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) im Bereich von 5.000 bis 150.000, vorzugsweise von 7.000 bis 60.000.

Als Komponente B2 werden mit der Komponente B1 nicht mischbare Polymersysteme in
10 einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel B eingesetzt.

Das Polymersystem B2 wiederum ist aus 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, Polytetrahydrofuran als Komponente B21 und 0 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, mindestens eines Polymers B22 aus C₂₋₈-Olefinen, vinylaromatischen
15 Monomeren, Vinylestern aliphatischer C₁₋₈-Carbonsäuren, Vinyl-C₁₋₈-Alkylethern oder C₁₋₁₂-Alkyl(meth)acrylaten aufgebaut. Es können auch Gemische der Monomere im Polymer B22 vorliegen. Die Mengen beziehen sich dabei auf das Polymersystem B2.

Das als Komponente B21 eingesetzte Polytetrahydrofuran ist an sich bekannt und kann
20 nach bekannten Verfahren erhalten werden.

Vorzugsweise hat das Polytetrahydrofuran einen Schmelzpunkt von mindestens 15°C und ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) im Bereich von 500 bis 2500, vorzugsweise von 1000 bis 2000.

25 Die Komponente B22 ist bevorzugt ausgewählt aus Polymeren von C₂₋₈-Olefinen, bevorzugt C₂₋₄-Olefinen wie Ethylen und Propylen, vinylaromatischen Monomeren wie Styrol und α -Methylstyrol, Vinylestern aliphatischer C₁₋₈-Carbonsäuren wie Vinylacetat und Vinylpropionat, Vinyl-C₁₋₈-Alkylethern wie Vinylmethylether und Vinylethylether und C₁₋₁₂-Alkyl(meth)acrylaten wie Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat. Bevorzugt ist die
30 Komponente B22 mindestens ein Polymer von Ethylen, Propylen oder Ethylmethacrylat.

Die Polymere der Komponente B22 können nach an sich bekannten Polymerisationsverfahren, vorzugsweise radikalisch, beispielsweise durch Emulsions-, Perl-, Lösungs- oder
35 Substanzpolymerisation hergestellt werden. Als Initiator kommen, abhängig von den Monomeren und dem Polymerisationstyp, Radikal-Initiatoren wie Peroxyverbindungen und Azoverbindungen in Betracht, wobei die Initiatormengen im allgemeinen im Bereich von

0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, liegen. Geeignete Polymerisationsverfahren sind in EP-A-0 465 940 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel B werden in thermoplastischen Massen für die Herstellung anorganischer Formkörper eingesetzt. Diese Massen enthalten

- a 40 bis 85 Vol-%, vorzugsweise 45 bis 70 Vol-%, mindestens eines anorganischen sinterbaren Pulvers A,
- 10 b 15 bis 60 Vol-%, vorzugsweise 29 bis 54 Vol-%, mindestens eines Bindemittels B, wie es vorstehend beschrieben ist,
- c 0 bis 7 Vol-%, vorzugsweise 1 bis 4 Vol-%, mindestens eines Dispergierhilfsmittels C,

15

wobei die Summe der Mengen der Komponenten A, B und C 100 Vol-% ergibt.

Das anorganische sinterbare Pulver A kann aus allen bekannten geeigneten anorganischen sinterbaren Pulvern ausgewählt werden. Vorzugsweise ist es ausgewählt aus Metallpulvern, Metalllegierungspulvern, Metallcarbonylpulvern, keramischen Pulvern und Gemischen davon.

Als Metalle, die in Pulverform vorliegen können, seien beispielsweise Eisen, Kobalt, Nickel und Silicium genannt. Legierungen sind beispielsweise Leichtmetalllegierungen auf der Basis von Aluminium und Titan sowie Legierungen von Kupfer oder Bronze. Auch Hartmetalle wie Wolframcarbid, Borcarbid oder Titannitrid kommen in Kombination mit Metallen wie Kobalt und Nickel in Betracht. Letztere können insbesondere bei der Herstellung von metallgebundenen Hartschneidewerkzeugen (sogenannten Cermets) eingesetzt werden. Geeignete anorganische Pulver sind ferner oxidische Keramikpulver, wie Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , aber auch nicht oxidische Keramikpulver wie SiC , Si_3N_4 . Geeignete Pulver sind beispielsweise in EP-A-0 465 940, EP-A-0 710 516, DE-A-39 36 869, DE-A-40 00 278 und EP-A-0 114 746 sowie der darin zitierten Literatur beschrieben.

Die Korngrößen der Pulver betragen vorzugsweise 0,1 bis 50 μm , besonders bevorzugt 0,2 bis 8 μm . Die Metallpulver, Metalllegierungspulver, Metallcarbonylpulver oder keramischen Pulver können auch im Gemisch eingesetzt werden.

Aufgrund der hohen Fließfähigkeit des erfindungsgemäßen Bindemittels ist eine hohe Beladung des Bindemittels mit dem Pulver A möglich, ohne daß die Fließfähigkeit zu stark beeinträchtigt wird.

- 5 Das als Komponente C gegebenenfalls vorliegende Dispergierhilfsmittel kann aus bekannten Dispergierhilfsmitteln ausgewählt sein. Beispiele sind oligomeres Polyethylenoxid mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 600, Stearinsäure, Stearinsäureamid, Hydroxystearinsäure, Fettalkohole,

- 10 Fettalkoholsulfonate und Blockcopolymere von Ethylen- und Propylenoxid, wie auch besonders bevorzugt Polyisobutylen. Besonders bevorzugt wird Polyisobutylen in einer Menge von 1 bis 6 Vol-%, bezogen auf die Komponenten A, B und C, eingesetzt.

- 15 Zusätzlich können die thermoplastischen Massen auch übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel, die die rheologischen Eigenschaften der Mischungen bei der Verformung günstig beeinflussen, enthalten.

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Massen erfolgt erfindungsgemäß durch Aufschmelzen der Komponente B und Einmischen der Komponenten A und
20 gegebenenfalls C. Beispielsweise kann die Komponente B in einem Zweischneckenextruder bei Temperaturen von vorzugsweise 150 bis 220°C, insbesondere 170 bis 200°C aufgeschmolzen werden. Die Komponente A wird anschließend bei Temperaturen im gleichen Bereich in der erforderlichen Menge zu dem Schmelzestrom der Komponente B dosiert.
25 Vorteilhafterweise enthält die Komponente A auf der Oberfläche das oder die Dispergierhilfsmittel C.

- Eine besonders bevorzugte Vorrichtung zur Dosierung der Komponente A enthält als wesentliches Element eine in einem heizbaren Metallzylinder befindliche Förderschnecke, die
30 die Komponente A in die Schmelze der Komponente B fördert.

- Das vorstehend beschriebene Verfahren hat gegenüber der Mischung der Komponenten bei Raumtemperatur und anschließender Extrusion unter Temperaturerhöhung den Vorteil, daß eine Zersetzung des als Bindemittel eingesetzten Polyoxymethylens infolge der bei dieser
35 Variante auftretenden hohen Scherkräfte weitgehend vermieden wird.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Massen können zur Herstellung von Formkörpern aus dem Pulver A verwendet werden. Dabei handelt es sich insbesondere um metallische oder keramische Formkörper, wobei es sich bei den metallischen Formkörpern auch um Formkörper aus Metallegierungen handeln kann.

5

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus den beschriebenen Pulvern A durch

- 1) Verformen einer thermoplastischen Masse, wie sie vorstehend beschrieben ist, durch Spritzgießen, Extrudieren oder Verpressen zu einem Grünkörper,
- 2) Entfernen des Bindemittels durch Behandeln des Grünkörpers bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 180°C für 0,1 bis 24 Stunden mit einer gasförmigen säurehaltigen Atmosphäre,
- 3) nachfolgendes Erhitzen für 0,1 bis 12 Stunden auf eine Temperatur im Bereich von 250 bis 500°C und
- 4) nachfolgend Sintern des so erhaltenen entbinderten Grünkörpers.

20

Für die Verformung durch Spritzguß können die üblichen Schnecken- und Kolbenspritzgußmaschinen eingesetzt werden. Die Verformung erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 175 bis 200°C und Drücken von 3.000 bis 20.000 kPa in Formen, die eine Temperatur von 60 bis 120°C aufweisen.

25

Die Extrusion zu Rohren, Stangen und Profilen erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 170 bis 200°C.

30

Zur Entfernung des Bindemittels werden die nach der Verformung erhaltenen Grünkörper mit einer gasförmigen, säurehaltigen Atmosphäre behandelt. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise in DE-A-39 29 869 und DE-A-40 00 278 beschrieben. Diese Behandlung erfolgt erfindungsgemäß vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 180°C über einen Zeitraum von vorzugsweise 0,1 bis 24 Stunden, besonders bevorzugt 0,5 bis 12 Stunden.

Geeignete Säuren für die Behandlung in dieser ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens sind beispielsweise anorganische, bei Raumtemperatur bereits gasförmige, zumindest aber bei der Behandlungstemperatur verdampfbare Säuren. Beispiele sind Halogenwasserstoffsäuren und Salpetersäure. Geeignete organische Säuren sind solche, die bei
5 Normaldruck eine Siedetemperatur von weniger als 130°C aufweisen, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Trifluoressigsäure und deren Mischungen.

Weiterhin können als Säure BF_3 und dessen Addukte an anorganische Ether eingesetzt werden. Die erforderliche Behandlungsdauer hängt von der Behandlungstemperatur und
10 der Konzentration der Säure in der Behandlungsatmosphäre wie auch von der Größe des Formkörpers ab.

Wird ein Trägergas verwendet, so wird dies im allgemeinen vorher durch die Säure geleitet und mit dieser beladen. Das so beladene Trägergas wird dann auf die Behandlungstempe-
15 ratur gebracht, die zweckmäßigerweise höher als die Beladungstemperatur ist, um eine Kondensation der Säure zu vermeiden. Bevorzugt wird die Säure über eine Dosiereinrichtung dem Trägergas zugemischt und die Mischung soweit erwärmt, daß die Säure nicht mehr kondensieren kann.

Die Säurebehandlung wird vorzugsweise solange durchgeführt, bis der Polyoxymethylen-
20 anteil des Bindemittels zumindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% entfernt ist. Dies läßt sich beispielsweise anhand der Gewichtsabnahme überprüfen. Anschließend wird das so erhaltene Produkt vorzugsweise für 0,1 bis 12, besonders bevorzugt 0,3 bis 6 Stunden auf eine Temperatur von vorzugsweise 250 bis 700°C, besonders bevor-
25 zugt 250 bis 600 °C erhitzt, um den vorhandenen Rest des Bindemittels vollständig zu entfernen.

Das so vom Bindemittel befreite Produkt kann in üblicher Weise durch Sintern in den ge-
wünschten Formkörper, insbesondere metallischen oder keramischen Formkörper über-
30 führt werden.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Massen weisen neben der rückstandsfreien Ent-
binderung, der hohen Fließfähigkeit und hohen Beladbarkeit mit den Pulvern A zudem den
Vorteil auf, daß die daraus hergestellten Grünkörper bzw. metallischen oder keramischen
35 Formkörper auch bei großen Wandstärken frei von Rissen und Poren sind. Zudem liegt ein Vorteil darin, daß die Entfernung des Bindemittels in zwei Stufen erfolgen kann. Zunächst wird das Polyoxymethylen bei relativ niedrigen Temperaturen durch hydrolytischen Abbau

wird das Polyoxymethylen bei relativ niedrigen Temperaturen durch hydrolytischen Abbau entfernt, wobei der größte Teil des Polymersystems B2 verbleibt. Die danach erhaltenen Produkte (Weißkörper) sind relativ stabil und können problemlos gehandhabt oder transportiert werden. Die Entfernung des Restes des Polymersystems B2 kann dann bei erhöhten Temperaturen erfolgen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

10 Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen wurden unterschiedliche Polyoxymethylen enthaltende Bindemittel eingesetzt. Die Masse 1B wies die folgende Zusammensetzung auf:

- 15 56,5 Vol-% einer Mischung aus 92 Gew.-% Carbonyleisen und 8 Gew.-% Carbonylnickel
- 37,3 Vol-% Polyoximethylen
- 20 6,2 Vol-% Polyolefin

Die zweite Masse 2B wies die folgende Zusammensetzung auf:

- 25 64,8 Vol-% eines vorlegierten Pulvers der Legierung 316L
- 32,5 Vol-% Polyoximethylen
- 2,7 Vol-% Polyolefin

30 Zudem wurde folgende Masse 3B untersucht, die zur Herstellung von Keramiken dient:

- 81,6 Gew.-% Zirkonoxid
- 14,2 Gew.-% Polyoximethylen
- 35 1,7 Gew.-% Dispergator

- In diesen Basismaterialien nach dem Stand der Technik wurden in den folgenden Versuchen unterschiedliche Mengen der neben Polyoxymethylen vorliegenden Polymersysteme durch Polytetrahydrofuran ersetzt. In den nachfolgenden Tabellen ist angegeben, welcher Gewichtsanteil (in Gew.-%) der Menge des neben Polyoxymethylen vorliegenden Polymersystems durch Polytetrahydrofuran (PTHF) ersetzt wurde. Sodann wurde die Fließfähigkeit bestimmt. Als Maß für die Fließfähigkeit wurde der sogenannte Schmelzindex (MFI) herangezogen. Der Schmelzindex wurde bei 190°C mit einer Belastung von 21,9 kg bzw. 10 kg in Nr. V9 und 10 bestimmt.

Die unterschiedlichen Zusammensetzungen sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1

Nr	Zusammensetzung	Bemerkung	MFI [g/10 min]
V1	1B	POM + weitere Polymere (P)	200 – 400 (typisch)
2	1B + PTHF	Gesamte Menge (P) durch PTHF ersetzt	2139
3	1B + 0,3 PTHF	ca. 30 % der Menge (P) durch PTHF ersetzt, Rest POM	540
4	1B + 0,17 PTHF	ca. 17 % der Menge (P) durch PTHF ersetzt, Rest POM	297
V5	2B	POM + weitere Polymere (P)	400 – 600 (typisch)
6	2B + 0,75 PTHF	ca. 75 % der Menge (P) durch PTHF ersetzt, Rest POM	1614
7	2B + 0,5 PTHF	ca. 50 % der Menge (P) durch PTHF ersetzt, Rest POM	917
8	2B + 0,4 PTHF	ca. 40 % der Menge (P) durch PTHF ersetzt, Rest POM	518
V9	3B	POM + weitere Polymere (P)	43
10	3B	Gesamte Menge (P) durch PTHF ersetzt, Rest POM	66

Die Ergebnisse aus Tabelle 1 zeigen, daß die Fließfähigkeit um ein Mehrfaches steigt, wenn die gleiche oder eine ähnlich große Menge des neben Polyoxymethylen vorliegenden Polymersystems durch PTHF ersetzt wird.

Untersuchung der Fließfähigkeit

Um einen möglichst praxisnahen Vergleich der Fließfähigkeit und damit der Verarbeitbarkeit der erfindungsgemäßen thermoplastischen Massen zu ermöglichen, wurde ein Teil der vorstehenden Massen mit einer sogenannten Fließspirale getestet. Dabei handelt es sich um ein Werkzeug mit einem spiralförmigen Fließweg. Dieses Spritzgußwerkzeug wurde auf einer handelsüblichen Spritzgußmaschine (Engel cc 90) unter Standardbedingungen abgespritzt. Dabei wurden die Spritzbedingungen wie Zylinder- und Düsentemperatur, Plastifizierzeit, Einspritzgeschwindigkeit und Werkzeugtemperatur unverändert gehalten, um den unter identischen Bedingungen zurückgelegten Weg des Materials bestimmen zu können. Dieser zurückgelegte Weg (in cm) ist somit ein praxisnaher Test für die Fließfähigkeit des Materials unter Produktionsbedingungen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Nr.	Zusammensetzung	Fließweg [cm]	Bemerkung
V1	1B	10 – 13	letzten 2-3 cm nicht komplett ausgefüllt
3	1B + 0,3 PTHF	20 – 21	komplett ausgefüllt
4	1B + 0,17 PTHF	16 – 17	komplett ausgefüllt
V5	2B	16 – 17	letzten 2-3 cm nicht komplett ausgefüllt
6	2B + 0,75 PTHF	19 – 20	komplett ausgefüllt
8	2B + 0,4 PTHF	21 - 22	komplett ausgefüllt

Mit den erfindungsgemäßen thermoplastischen Massen konnte auch unter produktionsähnlichen Bedingungen eine deutliche Verbesserung der Fließfähigkeit erreicht werden. Mit den thermoplastischen Massen, die PTHF enthielten, war zudem ein besseres Ausformen der Fließspirale festzustellen.

Untersuchung von Ablagerungen im Sinterofen

5 Hervorgerufen durch die polymeren Bestandteile der Massen 1B und 2B, die während der katalytischen Entbinderung nicht angegriffen werden, kann es beim Aufheizen der spritzgegossenen und entbinderten Teile in Sinterofen mitunter zu erheblichen Verschmutzungen im Sinterofen kommen.

10 Verantwortlich dafür sind wahrscheinlich die nicht katalytisch entbinderbaren Komponenten der Massen 1B und 2B. Eine solche Verschmutzung trat zum Beispiel mitunter in den Abgasventilen des Ofens auf.

Durch die Verwendung von PTHF als Polymer neben POM konnten solche Verschmutzungen weitestgehend vermieden werden.

Patentansprüche

5

1. Bindemittel B für anorganische Materialpulver, enthaltend eine Mischung aus

b1 80 bis 99,5 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo- oder
-copolymerisats B1 und

10

b2 0,5 bis 20 Gew.-% eines mit B1 nicht mischbaren Polymersystems B2 aus

b21 5 bis 100 Gew.-% Polytetrahydrofuran B21 und

15

b22 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines Polymers B22 aus C₂₋₈-Olefinen,
vinylaromatischen Monomeren, Vinylestern aliphatischer C₁₋₈-
Carbonsäuren, Vinyl-C₁₋₈-alkylethern oder C₁₋₁₂-Alkyl(meth)acrylaten oder
Gemischen davon.

20

2. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung 85 bis
98 Gew.-% der Komponente B1 und 2 bis 15 Gew.-% der Komponente B2 enthält.

3. Bindemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die
Komponente B2 aus 10 bis 90 Gew.-% der Komponente B21 und 10 bis 90 Gew.-
%

25

4. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die
Komponente B22 mindestens ein Polymer von Ethylen, Propylen oder
Methyl(meth)acrylat ist.

30

5. Thermoplastische Masse für die Herstellung anorganischer Formkörper, enthaltend,

a 40 bis 85 Vol-% mindestens eines anorganischen sinterbaren Pulvers A,

35

b 15 bis 60 Vol-% mindestens eines Bindemittels B gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 4,

c 0 bis 5 Vol-% mindestens eines Dispergierhilfsmittels C,

wobei die Summe der Mengen der Komponenten A, B und C 100 Vol-% ergibt.

5

6. Thermoplastische Masse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver A ausgewählt ist aus Metallpulvern, Metalllegierungspulvern, Metallcarbonylpulvern, keramischen Pulvern und Gemischen davon.

10

7. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Massen nach Anspruch 5 oder 6 durch Aufschmelzen der Komponente B und Einmischen der Komponenten A und gegebenenfalls C.

15

8. Verwendung von thermoplastischen Massen nach Anspruch 5 oder 6 zur Herstellung von Formkörpern aus dem Pulver A.

9. Verwendung nach Anspruch 8 zur Herstellung von metallischen oder keramischen Formkörpern.

20

10. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Pulvern A durch

(1) Verformen einer thermoplastischen Masse gemäß Anspruch 5 oder 6 durch Spritzgießen, Extrudieren oder Verpressen zu einem Grünkörper,

25

(2) Entfernen des Bindemittels durch Behandeln des Grünkörpers bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 180°C für 0,1 bis 24 Stunden mit einer gasförmigen säurehaltigen Atmosphäre,

30

(3) Nachfolgendes Erhitzen für 0,1 bis 12 Stunden auf eine Temperatur im Bereich von 250 bis 500°C und

(4) nachfolgend Sintern des so erhaltenen entbinderten Grünkörpers.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In **onal Application No**
PCT/EP 01/04448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L59/00 B22F3/10 B22F3/22 C08K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L B22F C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 198 489 A (STERZEL HANS-JOSEF ET AL) 30 March 1993 (1993-03-30)	1,2,5-10
Y	column 4, line 5-12; claims 1-16; example 2 column 5, line 56-61	3,4
Y	EP 0 465 940 A (BASF AG) 15 January 1992 (1992-01-15) cited in the application claims 1-6; examples 1,2	3,4
Y	EP 0 710 516 A (BASF AG) 8 May 1996 (1996-05-08) cited in the application claims 1,7; examples 1,2	3,4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents:**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 July 2001

Date of mailing of the international search report

16/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dury, O

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/04448

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5198489 A	30-03-1993	DE 4007345 A	12-09-1991
		DE 59104108 D	16-02-1995
		EP 0446708 A	18-09-1991
		JP 5098306 A	20-04-1993
EP 0465940 A	15-01-1992	DE 4021739 A	09-01-1992
		DE 59105495 D	22-06-1995
		JP 4247802 A	03-09-1992
		US 5362791 A	08-11-1994
EP 0710516 A	08-05-1996	DE 4435904 A	11-04-1996
		DE 59506018 D	01-07-1999
		ES 2131736 T	01-08-1999
		JP 8209204 A	13-08-1996
		US 5802437 A	01-09-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In...ales Aktenzeichen

PCT/EP 01/04448

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L59/00 B22F3/10 B22F3/22 C08K3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L B22F C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 198 489 A (STERZEL HANS-JOSEF ET AL) 30. März 1993 (1993-03-30)	1,2,5-10
Y	Spalte 4, Zeile 5-12; Ansprüche 1-16; Beispiel 2	3,4
Y	Spalte 5, Zeile 56-61 ----	
Y	EP 0 465 940 A (BASF AG) 15. Januar 1992 (1992-01-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-6; Beispiele 1,2 ----	3,4
Y	EP 0 710 516 A (BASF AG) 8. Mai 1996 (1996-05-08) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,7; Beispiele 1,2 -----	3,4

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Juli 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dury, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. s Aktenzeichen

PCT/EP 01/04448

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5198489 A	30-03-1993	DE 4007345 A	12-09-1991
		DE 59104108 D	16-02-1995
		EP 0446708 A	18-09-1991
		JP 5098306 A	20-04-1993
EP 0465940 A	15-01-1992	DE 4021739 A	09-01-1992
		DE 59105495 D	22-06-1995
		JP 4247802 A	03-09-1992
		US 5362791 A	08-11-1994
EP 0710516 A	08-05-1996	DE 4435904 A	11-04-1996
		DE 59506018 D	01-07-1999
		ES 2131736 T	01-08-1999
		JP 8209204 A	13-08-1996
		US 5802437 A	01-09-1998